

L12 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN  
AN 1984-136306 [22] WPIDS

DNC C1984-057481

TI Modified polyethylene resin compsn. - by grating unsatd. carboxylic acid  
with compsn. of high and low density polyethylene.

DC A17

PA (MITU) MITSUBISHI CHEM IND LTD

CYC 1

PI JP 59068319 A 19840418 (198422)\* 4p  
JP 03076327 B 19911205 (199202) <--

ADT JP 59068319 A JP 1982-179503 19821013; JP 03076327 B JP 1982-179503  
19821013

PRAI JP 1982-179503 19821013

AN 1984-136306 [22] WPIDS

AB JP 59068319 A UPAB: 19930925

Compsn. is obtd. by grafting at least 1 unsatd. carboxylic acid selected  
from acrylic acid, maleic acid and maleic anhydride (0.01-1 wt.%) to a  
resin compsn. which consists of 90-50 pts. wt. of high density  
polyethylene with melt index 0.1-30 and density at least 0.945 and 10-50  
pts. wt. of linear low density polyethylene with melt index 0.1-10 and  
density not more than 0.930 mfd. by medium-low pressure process.

The compsn. has excellent adhesive strength to metal moulding, esp.  
steel plate, steel pipe, etc. It can be stuck to metal moulding by  
preheating the surface of metal moulding to 100-160 (120-140 deg.C) and  
contacting with film of the compsn. or multi-layer film of the compsn.  
with other resin.

Linear low density polyethylene is a copolymer obtd. by  
copolymerising ethylene with alpha-olefin. As comonomer, propylene,  
butene-1, hexene-1, 4-methyl pentene-1, etc. are used.

0/0

⑩ 日本国特許庁 (J P)

訂正有り  
⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報 (B 2)

平3-76327

⑬ Int. Cl. <sup>9</sup>C 08 F 255/02  
C 08 L 51/06  
// C 09 J 151/06

識別記号

MQC  
LLE  
JDH

庁内整理番号

7142-4 J  
7142-4 J  
7142-4 J

⑭ 公告 平成3年(1991)12月5日

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 変性ポリエチレン樹脂組成物

⑯ 特 願 昭57-179503

⑰ 公 開 昭59-68319

⑱ 出 願 昭57(1982)10月13日

⑲ 昭59(1984)4月18日

⑳ 発 明 者 岡 野 臣 明 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉑ 発 明 者 伊 藤 雅 春 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉒ 発 明 者 青 柳 禎 城 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉓ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉔ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

審 査 官 柿 崎 良 男

㉕ 参 考 文 献 特開 昭52-33941 (J P, A) 特開 昭52-123443 (J P, A)

## 【特許請求の範囲】

1 メルトインデックスが0.1~30であり、密度0.945以上の高密度ポリエチレン90ないし50重量部と中低圧法で作られたメルトインデックス0.1~10であり、密度0.930以下の線状低密度ポリエチレン10ないし50重量部とからなる樹脂組成物にアクリル酸、マレイン酸および無水マレイン酸より選ばれた少くとも一種の不飽和カルボン酸を0.01~1重量%グラフトしてなることを特徴とする変性ポリエチレン組成物。

2 高密度ポリエチレンの含有量が組成物100重量部当たり85~60重量部である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

本発明は金属成形体表面に対して接着性の良好な変性ポリエチレン樹脂組成物に関する。特に鋼板あるいは鋼管に対して接着性が良く、成形加工性が良好でかつ、接着強度も大きい樹脂組成物に関する。

鋼管、鋼板等の製品に変性ポリエチレン樹脂を接着し、あるいはさらにポリエチレン樹脂との複層で被覆を行うことはよく知られている。このよ

うな用途に用いられる変性樹脂に要求される特性にはさまざまなものがあるが、近年、省エネルギーの面から、被覆される鋼管ないし鋼板の予熱温度は出来るだけ低いことが望まれている。即ち、従来技術においては鋼管や鋼板を150℃以上、通常200℃前後に加熱しておき、その上に溶融した変性ポリエチレンを接触させ、加圧接着するのが通例であつたが、150℃以下の予熱では接着力が著しく低下する傾向があつた。又、比較的低温に於て接着性を示す変性ポリエチレンもあるが、それらは低温域での接着はするものの、接着力の絶対強度が劣り特に、比較的高温の範囲気中に積層物が置かれるような状態での接着力、いわゆる接着の耐熱特性に於て、不満足なものであつた。

本発明者らはこれらの欠点を改良するために検討した結果特定の範囲の特性を持つポリエチレンを組合せることにより、低温での接着性が良く、高温雰囲気でも接着強度の低下しない変性ポリエチレンを製造出来ることを見出した。

即ち、本発明の要旨はメルトインデックスが0.1~30であり、密度0.945以上の高密度ポリエチレン90ないし50重量部と中低圧法で作られたメル

(2)

トインデックス0.1~10であり、密度0.930以下の線状低密度ポリエチレン10ないし50重量部とからなる樹脂組成物にアクリル酸、マレイン酸および無水マレイン酸より選ばれた少くとも一種の不飽和カルボン酸を0.01~1重量%グラフとしてなることを特徴とする変性ポリエチレン組成物にある。

本発明に使用する高密度ポリエチレンは中、低圧重合法によつて製造されるメルトインデックス0.1~30（単位g/10分、ASTM D1238による）密度0.945（単位g/c.c.、ASTM D1505による）以上のエチレンを主体とする重合体であつて、エチレン単独重合体、エチレンと少量の $\alpha$ -オレフィンの共重合体、エチレンと少量の共重合可能な単量体、例えばスチレン、1,3-ブタジエン等のジエンモノマー等との共重合体などが挙げられる。

次に本発明に使用する線状低密度ポリエチレンはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合することによつて、得られるメルトインデックス0.1~10、密度0.930以下の長鎖の分岐を持たない共重合体であり（メルトインデックス、密度の単位、測定法は前記に同じ）、コモノマーとしてはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4メチルペンテン-1、オクテン-1等が用いられる。

本発明に於て、高密度ポリエチレンと線状低密度ポリエチレンの混合比率は発明の目的の達成のために重要な点であつて高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンのいずれか一方が多すぎても効果が減少してしまう。即ち全組成物中に於て、高密度ポリエチレンが組成物中100重量部中90~50重量部、好ましくは85~60重量部であることがよく、50重量部未満となること高温雰囲気中での接着力が劣ることになり、又、95重量部をこえると、鋼管の予熱温度を低下させることが出来ない。

本発明の樹脂組成物の製造にあつて、グラフトする不飽和カルボン酸はアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸であるが、中でも無水マレイン酸が好ましい。

グラフト反応は、従来公知の方法で行うことが出来るが有機過酸化物を触媒として高密度ポリエチレンおよび線状低密度ポリエチレンよりなる樹脂組成物と無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸

とを押出成形機、バンバリミキサー等の混練機を用い熔融混練する方法が経済的で望ましい。

グラフトされる不飽和カルボン酸の量は全組成物中0.01~10重量%程度であるが、0.01~1重量%が望ましい。これ以下では接着力が低下するし、多量の不飽和カルボン酸のグラフトは着色ゲル化等の問題が発生する。

グラフト反応は高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレンのいずれか、又は双方の全部又は一部にされていれば良く、部分的なグラフトでも良い。ただごく一部に高濃度でグラフトを行うことは上記のように性能上に問題を生じるので避けることが望ましい。

本変性ポリエチレン樹脂組成物はその用途に適したメルトインデックスを持つよう、原料高密度ポリエチレンのメルトインデックス及び配合量、原料線状低密度ポリエチレンのメルトインデックス及び配合量を調節することが出来る。

一般には変性ポリエチレン樹脂組成物としてメルトインデックス0.5~10程度が望ましいので、原料ポリエチレンとメルトインデックスを合せて選べば良い。極端にメルトインデックスの差のある配合を行うことは、均質混合が出来なくなるため、望ましくなく、従つて、原料高密度ポリエチレンのメルトインデックスは0.1~30、原料線状低密度ポリエチレンのメルトインデックスは0.1~10程度が望ましい。

本発明に係る樹脂組成物は金属成形体、特に鋼板、鋼管等に対する接着力がすぐれており、これらの金属表面を100~160℃、好ましくは120~140℃に予熱し、本組成物フィルムあるいは本組成物と他の樹脂との多層フィルムを接触させることにより接着させることができる。

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。

実施例1~5、比較例1~2

下記のポリエチレン④およびポリエチレン⑤  
高密度ポリエチレン④  
中低圧法ポリエチレン ノバテック® JT-200  
（三菱化成工業（株）製）メルトインデックス 20  
密度0.961

線状低密度ポリエチレン⑤  
中低圧法ポリエチレン GP-2（UCC社製）メ  
ルトインデックス 2 密度0.921

(3)

とをそれぞれ所定量混合し、ポリマー100重量部当り0.3重量部の無水マレイ酸と0.02重量部の $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジターシャリブチルパーオキシ パライソプロピルベンゼンとを口径30mm $\phi$ 、L/D=24の単軸押出機を用い、210℃で熔融混練した。無水マレイン酸のグラフト量は反応後アセトンにより未反応無水マレイン酸を除去した後赤外分光法で求めた。接着力テスト法

#### 鋼板との貼合せ

100mm×150mm×4mmの鋼板をクリットブラスト処理し、所定の温度に予熱しておく。接着性ポリエチレン樹脂と高密度ポリエチレン樹脂

(NOVATEC ER002三菱化成工業(株)製)とを二層シート押出用Tダイから樹脂温度230℃で押出す。二層シートの厚みは3.3mm(構成は接着性ポリエチレン0.3mm/高密度ポリエチレン3.0mm)である。

Tダイから押出された熔融状態にあるシートを接着性ポリエチレンが鋼板側になるようにして、所定の温度に予熱した鋼板に載せ、間に空気が入らぬ様ロールにて軽く押さえながら貼合せる。

#### 接着強度の測定方法

接着強度の測定は剥離試験により行つた。

試験片巾25mm、剥離角度90°、剥離速度10mm/mm

結果は表-1に示した。

#### 比較例 3

線状低密度ポリエチレンの代りに高圧法で製造された分岐のある低密度ポリエチレン◎

ノバテック L F155 (三菱化成) メルトインデックス 2 密度0.925

を使用して前記実施例と同様に実験を行なつた。

結果は表-1に示した。

#### 実施例 6~11

鋼板予熱温度の影響をみるため、実施例4の変性ポリエチレン組成物を用いて鋼板表面の予熱温度を種々変更して実験を行つた。結果は表-1に示した。

#### 比較例 4

ポリマー組成及び、鋼板表面予熱温度をかえて低温での接着テストを行つた。結果を表-1に示した。

表

—

1

		変性ポリエチレン樹脂組成物			鋼板表面予熱温度(℃)	接着強度 kg/cm <sup>2</sup> (剥離試験)	
		HDPE (重量部)	LDPE (重量部)	無水マレイン酸グラフト率(wt%)		室温	80℃雰囲気
実施例	1	90	③ 10	0.24	120	22	9
	2	80	〃 20	0.22	〃	30	9
	3	70	〃 30	0.21	〃	33	10
	4	60	〃 40	0.23	〃	31	9
	5	50	〃 50	0.22	〃	17	4
	6	60	〃 40	0.23	100	21	8
	7	〃	〃 〃	〃	110	24	9
	8	〃	〃 〃	〃	120	29	10
	9	〃	〃 〃	〃	140	31	9
	10	〃	〃 〃	〃	150	30	9
	11	〃	〃 〃	〃	160	31	10
比較例	1	100	0	0.20	120	7	6
	2	40	③ 60	0.24	〃	14	4
	3	60	◎ 40	0.25	〃	4	1
	4	100	0	0.24	110	5	3

(4)

### 第3部門(3) 特許法第64条の規定による補正の掲載

公告特許番号

3 - 76327

昭和57年特許願第179503号(特公平3-76327号、平3. 12. 5発行の特許公報3(3)-122〔1219〕号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl. <sup>8</sup>	特許第1779247号 識別記号	庁内整理番号
C 08 F 255/02	MQC	7142-4 J
C 08 L 51/06	LLE	7142-4 J
//C 09 J 151/06	JDH	7142-4 J

記

1 第4欄9～13行「のいずれか、又は双方の…が望ましい。」を「の双方に対してなされる。」と補正する。